Université Abdelmalek Essaadi
Faculté des Sciences et Techniques
Tanger

GI-1-3, GI-5, GI-7
GE/GM-1

Module C111/2
Série 4

1- Nommer les complexes suivants :

a- $[Hg(CN)_4]^{2-}$.

b- $[CrCl_2(H_2O)_4]^{+}$.

c- $[Fe(CO)_5]$.

2- On mélange 500 mL d'ammoniaque **NH_3** à 0,10 $mol.L^{-1}$ et 100 mL de sulfate de cuivre $CuSO_4$, $5H_2O$ à la concentration $1,0.\ 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$.

a- Ecrire la réaction de formation du complexe ainsi que son **tableau d'avancement**.

b- Calculer la constante de formation de ce complexe. Que peut-on en déduire au sujet de la réaction de formation ?

c- Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques intervenant dans la réaction de complexation en état final.

Donnée : $K_D(Cu(NH_3)_4^{2+}) = 2,5\ 10^{-13}$.

3- Dans un litre d'une solution de chlorure de zinc (II) à $1,0\ 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, on ajoute 1 mole d'ammoniac. Il se forme le complexe tetramminezinc(II). A l'équilibre, la concentration en ions zinc(II) est égale à $1,0.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$.

Calculer la constante de formation **β_4** du complexe tetramminezinc(II) (on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniac et on supposera qu'il n'y a pas variation de volume).

4- Pour former le complexe $(FeCH_3COO)^{2+}$, on mélange 50 mL de solution de nitrate de fer III 0,1 M et 50 mL d'acétate de sodium 0,1 M.

a- Nommer le complexe formé.

b- Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

c- On ajoute sans dilution, un acide non complexant, comme l'acide nitrique. Dans quel sens est déplacé l'équilibre de complexation ?

d- Déterminer le pH de la solution, lorsqu'il n'y a que 1% des ions Fe^{3+} complexé.

Données : $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$; $pK_D = (Fe(CH_3COO)^{2+}) = 3,2$.

5- On considère une solution saturée en chlorure de plomb. Calculer la concentration en ions Pb^{2+} de la solution.

ETUSUP.com

Donnée : pK_s ($PbCl_{2(s)}$) = 4,8.

6- Calculer la solubilité du sulfate de baryum $BaSO_4$:

a- dans l'eau pure.

b- dans une solution d'acide sulfurique à 0,1 $mol.L^{-1}$.

Données : pK_s ($BaSO_{4(s)}$) = 9,97 ; H_2SO_4 sera considéré comme un diacide fort.

7-a- Pour quelle valeur du pH observe-t-on la formation d'hydroxyde de zinc de formule $Zn(OH)_{2(S)}$ dans une solution de nitrate de zinc de concentration initiale $C = 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$.

b- On se place à pH = 4**.**

i) Quelle est la concentration en ions hydroxyde de la solution.

ii) Calculer le produit $[Zn^{2+}][OH^-]^2$.

iii) Comparer celui-ci au produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc. La condition de non précipitation est-elle respectée ?

Données **:** pK_S ($Zn(OH)_{2(S)}$) = 17 ; $K_e = 10^{-14}$.

Cinétique chimique

1- A 25°C, on étudie la réaction : $A \rightarrow B + C$

La concentration initiale de A, au temps t=0, est 0,1 $mol.L^{-1}$. La concentration de A déterminée au cours du temps donne les résultats suivants :

t (mn)	30	60	100	150	210
[A] $mol.L^{-1}$	0,0775	0,0600	0,0425	0,0279	0,0168

a- Quel est l'ordre de la réaction ?

b- Donner, en précisant leur unité :

- la valeur de la constante de vitesse k ;
- le temps de demi-réaction $T_{1/2}$.

c- Calculer, en $kJ.mol^{-1}$, l'énergie d'activation de la réaction, sachant que lorsque la réaction est effectuée à 50°C, le rapport des constantes de vitesse est tel que :

$$\frac{k_{(25°C)}}{k_{(50°C)}} = 0,02$$

Donnée : R = 8,3 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Université Abdelmalek Essaadi
Faculté des Sciences et Techniques
Tanger

GI-1-3, GI-5, GI-7
GE/GM-1

Module C111/2
Corrigé de la série 4

Rappel

Dans le nom du complexe, l'anion est nommé en premier puis le cation.

Le nom du (des) des ligand(s) précède(nt) celui de l'atome métallique central (c'est l'inverse dans l'écriture de la formule).

Le nom d'un ligand négatif se termine souvent par "**o**" : chloro Cl^- ; cyano CN^-, hydroxo HO^-, sulfato SO_4^{2-}.

Quelques noms particuliers de ligand : aqua H_2O, ammine NH_3, carbonyl CO.

Le préfixe mono, di, tri, tetra, penta, hexa indique le **nombre de chaque ligand**.

1- Nom des complexes :

a- ion tetra cyano mercurate II.

b- Ion dichloro tetra aqua chrome III.

c- penta carbonyle fer 0)

2- La réaction de complexation a lieu entre le cuivre (II) et l'amine selon :

a- $$Cu^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Tableau d'avancement de la réaction :

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

	Cu^{2+}	$4NH_3$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
Etat initial	n_0	n_1	0
Etat final	$n_0 - x$	$n_1 - 4x$	x

On a :

$n_0 = C_0V_0 = 100\times0{,}001\times10^{-2} = 0{,}001$ mol.

$n_1 = C_1V_1 = 500\times0{,}001\times0{,}1 = 0{,}05$ mol.

b- On a $K_f = \frac{1}{K_D} = \frac{1}{2{,}5\times10^{-13}} = 4\cdot10^{12}$. On peut en conclure que la **réaction est totale**.

c- Puisque la réaction est totale, on détermine le **réactif limitant**.

Hypothèse n°1 : Le réactif limitant est Cu^{2+}.

Dans ce cas $n_0 - x = 0$ et $n_0 = x = 0{,}001$ mol.

ETUSUP.com

Donc en état final $n_{NH3} = n_1 - 4x = 0,046$ mol.

Cette hypothèse est possible donc c'est elle qui est retenue (l'autre hypothèse aboutit sur une quantité finale de Cu^{2+} négative, donc impossible).

Concentrations en état final :

$$[NH_3]_{final} = \frac{n_1 - 4x}{V_{total}} = \frac{0,046}{0,6} = 0,0767\ mol.L^{-1}.$$

$$\left[Cu(NH_3)_4^{2+}\right]_{final} = \frac{x}{V_{total}} = \frac{0,001}{0,6} = 1,7.10^{-3}\ \text{mol.}$$

Pour déterminer $[Cu^{2+}]_{final}$, on utilise K_D :

$$K_D = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} \Rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{K_D \times [Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} = \frac{2,5.10^{-13} \times 1,7.10^{-3}}{(0,077)^4} = 1,2.10^{-11}\ mol.L^{-1}.$$

3- La réaction de complexation qui a eu lieu entre les chlorures de zinc et l'ammoniac est :

$$Zn^{2+} + 4\ NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$$

Tableau d'avancement :

	Zn^{2+}	$4NH_3$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$
Etat initial : mol	0,01	1	
Etat final : mol	$0,01 - x = 1,0.10^{-7}$	$1 - 4x$	x

$$\beta_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = \frac{x}{1,0.10^{-7} \times (1-4x)^4} = \frac{0,01}{1,0.10^{-7} \times (0,96)^4} = 1,17.10^5.$$

Avec x = 0,01 mol.

4-a- Ion acétato fer III.

b- Composition à l'équilibre:

$$n(Fe^{3+})_{initiale} = n(CH_3COO^-)_{initiale} = 0,1 \times 50.10^{-3} = 0,005\ mol.$$

Après le mélange des deux solutions :

$$[Fe^{3+}] = [CH_3COO^-] = C_0 = \frac{0,005}{100.10^{-3}} = 0,05\ mol.L^{-1}.$$

$$Fe(CH_3COO)^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + CH_3COO^- \qquad (1)$$

A t = 0	0	C_0	C_0
A l'équilibre	x	$C_0 - x$	$C_0 - x$

On a : $$K_D = \frac{\left[Fe^{3+}\right]\left[CH_3COO^-\right]}{\left[(Fe(CHCOO))^{2+}\right]} = \frac{(C_0 - x)^2}{x} = 10^{-3,2}$$

On résout l'équation du second ordre : $x^2 - x(2C_0 + K_D) + C_0^2 = 0$.

On obtient : $x = 4{,}47.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Les concentrations des espèces sont respectivement :

$[Fe(CH_3COO)^{2+}] = 4{,}47.10^{-2}$ M.

$[Fe^{3+}] = [CH_3COO^-] = 0{,}0053$ M.

$[Na^+] = [NO_3^-] = 0{,}05$ M.

c- Lorsqu'on ajoute des ions H_3O^+, ils vont réagir avec les ions CH_3COO^- selon la réaction :

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH$$

On aura donc diminution des ions CH_3COO^-. D'après la loi de Le Chatelier, l'équilibre se déplacera de manière à compenser ce qui est retranché. Léquilibre (1) va se déplacer vers la dissociation du complexe.

d- Détermination du pH :

1% de Fe^{3+} est complexé $\Rightarrow \left[Fe(CH_3COO)^{2+}\right] = 0{,}05 \times 0{,}01 = 5.10^{-4}\, mol.L^{-1}$.

$[Fe^{3+}] = 0{,}99 \times 0{,}05 = 0{,}0495$ M.

$$\left[CH_3COO^-\right] = K_D.\frac{\left[Fe(CH_3COO)^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]} = \frac{5.10^{-4}}{0{,}0495}.10^{-3,2} = 6{,}37.10^{-6}\, M.$$

$C_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [Fe(CH_3COO)^{2+}]$

$\Rightarrow [CH_3COOH] = C_0 - [CH_3COO^-] - [Fe(CH_3COO)^{2+}] = 0{,}05 - 6{,}37.10^{-6} - 5.10^{-4} = 4.9491.10^{-2}$ M.

On reporte dans Ka:

$$K_a = \frac{\left[CH_3COO^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[CH_3COOH\right]} \Rightarrow \left[H_3O^+\right] = K_a.\frac{\left[CH_3COOH\right]}{\left[CH_3COO^-\right]} = \frac{4{,}949.10^{-2} \times 10^{-4,8}}{6{,}37.10^{-6}} = 0{,}123M.$$

pH = 0,91.

5- L'équilibre entre le solide et ses ions est :

$$PbCl_{2(s)} \Leftrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

On a : $[Pb^{2+}] = S$ et $[Cl^-] = 2S \Rightarrow K_s = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1{,}58.10^{-2}\, M.$

6- On a l'équilibre suivant : $BaSO_{4(s)} \Leftrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

Calculons la solubilité de $BaSO_{4(s)}$:

a- Dans l'eau pure :

On a $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S \Rightarrow K_S = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S} = \sqrt{10^{-9,97}} = 1{,}035.10^{-5} M$.

$[Ba^{2+}] = 1{,}035.10^{-5}$M.

b- $[Ba^{2+}] = S$ et $[SO_4^{2-}] = S + 0{,}1 \Rightarrow K_S = S(S + 0{,}1) = S^2 + 0{,}1S$.

Approximation : Comme S est faible $\Rightarrow S^2$ le serait davantage, ce qui permet de négliger S^2.

On aura : $K_S = 0{,}1S \Rightarrow S \cong \frac{K_S}{0{,}1} = 1{,}07.10^{-9} M$.

7-a- On a : $Zn(OH)_{2(S)} \Leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

$K_S = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-17}$.

$[Zn^{2+}] = 10^{-3}$ M $\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-17}}{10^{-3}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \Rightarrow$ pH = 7.

b- pH = 4

i) $K_S = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-17}$ $[Zn^{2+}] = \frac{K_S}{[OH^-]^2}$

$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} M$.

ii) $[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-3} \times (10^{-10})^2 = 10^{-23}$.

iii) $10^{-23} < 10^{-17} \Rightarrow$ on n'a pas précipitation.

Cinétique chimique

1- Ordre de la réaction :

Si l'ordre est 1, l'équation de vitesse intégrée conduit à l'expression :

$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$ et l'expression $\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$ doit **être constante** :

t(mn)	30	60	100	150	210
$\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$	$8{,}496.10^{-3}$	$8{,}510.10^{-3}$	$8{,}510.10^{-3}$	$8{,}510.10^{-3}$	$8{,}494.10^{-3}$

Comme on peut le constater l'expression est une **grandeur constante**. L'ordre de la réaction est 1.

Calcul du temps de demi-réaction $T_{1/2}$

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est donné par :

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{8{,}5.10^{-3}} = 81{,}55 \text{ mn}.$$

La constante de vitesse est liée à la température par la relation d'Arrhénius :

$$k = A.e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\begin{cases} \text{A } T_1 = 298°K \Rightarrow k_1 = A.e^{-\frac{E_A}{R \times T_1}} \\ \text{A } T_2 = 323°K \Rightarrow k_2 = A.e^{-\frac{E_A}{R \times T_2}} \end{cases}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{0{,}02} = 50 = e^{\frac{E_A}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$

$$\text{Donc } E_A = \frac{R.T_1.T_2}{T_2 - T_1}.\ln\frac{k_2}{k_1}$$

$$E_A = \frac{R.T_1.T_2}{T_2 - T_1}.\ln 50 = 125{,}16 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

et encore plus..